

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Patent Application of)

HIROKI ENDO et al.)

) ATTN: APPLICATION BRANCH

Serial No. (NOT YET ASSIGNED))

Filed: March 19, 1999)

For: METHOD OF PRODUCING COLOR)
FILTER FOR SOLID-STATE IMAGING DEVICE)CLAIM TO PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior applications filed in the following foreign country is hereby requested and the right of priority provided under 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

Japanese Patent Appl. No. P10-082366, filed March 30, 1998

In support of this claim, filed herewith is a certified copy of said original foreign applications.

Respectfully submitted,

Dated: March 19, 1999

Ronald P. Kananen
Reg. No. 24,104

RADER, FISHMAN & GRAUER P.L.L.C.
1233 20TH Street, NW
Suite 501
Washington, DC 20036
202-955-3750-Phone
202-955-3751 - Fax

597PC229 US00

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JCS25 U.S. PTO
09/272331
03/19/99

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1998年 3月30日

出 願 番 号

Application Number:

平成10年特許願第082366号

出 願 人

Applicant(s):

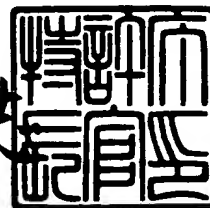
ソニー株式会社

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

1998年11月27日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

伴佐山 建志



出証番号 出証特平10-3095295

【書類名】 特許願

【整理番号】 9800072001

【提出日】 平成10年 3月30日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G02B 5/20

【発明の名称】 固体撮像素子用カラーフィルタの製造方法

【請求項の数】 3

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社
内

 【氏名】 円道 博毅

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社
内

 【氏名】 名取 太知

【発明者】

 【住所又は居所】 鹿児島県国分市野口北 5 番 1 号 ソニー国分株式会社内

 【氏名】 堀内 俊二

【特許出願人】

 【識別番号】 000002185

 【氏名又は名称】 ソニー株式会社

 【代表者】 出井 伸之

【代理人】

 【識別番号】 100086298

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 船橋 國則

 【電話番号】 0462-28-9850

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 007364

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9713936

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 固体撮像素子用カラーフィルタの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 赤、緑、青の 3 色からなる固体撮像素子用カラーフィルタの製造方法であって、

赤色フィルタおよび緑色フィルタの形成位置にイエローフィルタ層を形成する工程と、

緑色フィルタおよび青色フィルタの形成位置にシアンフィルタ層を形成する工程と、

赤色フィルタおよび青色フィルタの形成位置にマゼンタフィルタ層を形成する工程とを備えてなり、

前記イエローフィルタ層とマゼンタフィルタ層との積層構造によって赤色フィルタを形成し、

前記イエローフィルタ層とシアンフィルタ層との積層構造によって緑色フィルタを形成し、

前記シアンフィルタ層とマゼンタフィルタ層との積層構造によって青色フィルタを形成する

ことを特徴とする固体撮像素子用カラーフィルタの製造方法。

【請求項 2】 前記イエローフィルタ層、シアンフィルタ層、マゼンタフィルタ層は、いずれも染料含有ポジ型フォトレジストで形成されてなることを特徴とする請求項 1 記載の固体撮像素子用カラーフィルタの製造方法。

【請求項 3】 前記イエローフィルタ層の主色素はアゾ系であり、シアンフィルタ層の主色素は銅フタロシアニン系であり、マゼンタフィルタ層の主色素はキサンテン系であることを特徴とする請求項 1 記載の固体撮像素子用カラーフィルタの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、固体撮像素子、例えば CCD (Charge-Coupled Device) 用のカラ

ーフィルタの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、カラー表示固体撮像素子において、受光センサ部上に形成されるカラーフィルタを製造するにあたっては、カラーレジスト法と称される色素含有感光性樹脂法が、染色法に代わって採用されるようになってきている。

このカラーレジスト法（色素含有感光性樹脂法）は、染色工程が不要なため製造上のメリットが大きい方法である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、固体撮像素子のように微細なカラーフィルタを赤（R）、緑（G）、青（B）の3色で形成する場合には、これらフィルタをパターンニングするのに必要な露光量が著しく増加してしまい、結果として精度の良いパターンニングが困難であるといった不都合を生じている。

【0004】

もともと、カラーレジストはその中に大量の色素が加えられているため、レジストの感度が低いものとなっている。そこで、このような感度が低いことによる不都合を軽減すべく、従来ではカラーレジストとして感度の高いネガ型レジストが用いられている。

例えば、赤緑青（RGB）形成用レジストとしては、バインダー樹脂に多感応アクリル系モノマー、光重合開始剤、顔料を加えて形成された顔料分散型アクリル系ネガ型レジストが、一般に良く知られ広く普及している。このレジストは、顔料を入れない場合、微細加工用に普及しているノボラック系ポジ型レジスト（ノボラック樹脂にナフトキノンジアジド系感光剤を加えて形成されたレジスト）の、100倍以上の感度を有するものである。

【0005】

しかして、前記の顔料を分散させてなる顔料分散型アクリル系ネガ型レジストでは、これを用いて固体撮像素子用の微細なカラーフィルタを形成すると、レジストの解像度不足や得られるレジストパターンのエッジ形状が逆テーパになるこ

と、さらには顔料の現像残渣の影響等で画素間の混色や感度不均一性が起こることなどにより、固体撮像素子の画質を著しく低下させてしまっている。

したがって、このような理由から、解像度の良好な固体撮像素子用の RGB からなるカラーフィルタの製造方法の提供が望まれているのである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明の固体撮像素子用カラーフィルタの製造方法では、赤、緑、青の3色からなる固体撮像素子用カラーフィルタの製造方法において、赤色フィルタおよび緑色フィルタの形成位置にイエローフィルタ層を形成する工程と、緑色フィルタおよび青色フィルタの形成位置にシアンフィルタ層を形成する工程と、赤色フィルタおよび青色フィルタの形成位置にマゼンタフィルタ層を形成する工程とを備え、前記イエローフィルタ層とマゼンタフィルタ層との積層構造によって赤色フィルタを形成し、前記イエローフィルタ層とシアンフィルタ層との積層構造によって緑色フィルタを形成し、前記シアンフィルタ層とマゼンタフィルタ層との積層構造によって青色フィルタを形成することを前記課題の解決手段とした。

【0007】

イエローフィルタ層（YE層）、シアンフィルタ層（CY層）、マゼンタフィルタ層（MG層）の各層は、RGBの各カラーフィルタ層に比べ、可視光の吸収が小さく、したがってレジスト中に加えられる色素の量が少なくて済む。

したがって、前記本発明の製造方法によれば、このように加えられる色素の量が少ないレジストからなるシアンフィルタ層（CY層）、マゼンタフィルタ層（MG層）、イエローフィルタ層（YE層）の各層を積層することによって赤色フィルタ、緑色フィルタ、青色フィルタを形成するため、各レジストは色素添加による感度低下率が小さくなり、現実的な露光量によるフィルタ製造が可能となる。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の固体撮像素子用カラーフィルタの製造方法の一実施形態例を、図1（a）～（c）を利用して説明する。

まず、図1(a)に示すように、カラーフィルタ形成前の状態にまで製造工程を進めたシリコン基板1を用意する。ここで、このシリコン基板1には、その表層部に光電変換をなす受光センサ部2…が形成され、シリコン基板1上には酸化膜3を介してポリシリコンからなる垂直転送電極4…が形成され、またそれぞれの垂直転送電極4を覆って遮光膜5が形成され、さらにこれら垂直転送電極4…、遮光膜5…を覆って層間膜6が形成されている。

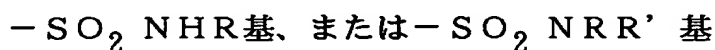
【0009】

このようなシリコン基板1を用意したら、図1(a)に示したように赤色フィルタの形成位置、および緑色フィルタの形成位置にそれぞれイエローフィルタ層(以下、YE層と記す)7を形成する。

このYE層7は、ポジ型フォトレジストに染料を添加したレジスト材料からなるものである。ポジ型フォトレジストとしては、ノボラック系樹脂、ポリヒドロキシスチレン系樹脂、カルボン酸基を導入したアクリル系樹脂等のアルカリ水溶液に可溶な樹脂に、感光剤としてナフトキノンジアジドを添加したものが好適に用いられる。

【0010】

また、このようなポジ型フォトレジストに添加される染料としては、該ポジ型フォトレジストに対して相溶性の良い色素からなるものが選択され使用される。具体的には、油溶性染料、分散染料、酸性染料等の中から適宜選択されるが、相溶性および耐熱性等の点で特に好ましく使用できるのは、



(R、R'はアルキル基またはアリル基およびそれから誘導される基)

を有する色素からなるものである。

【0011】

また、本発明においては、形成する赤色フィルタ、緑色フィルタ、青色フィルタの分光特性が良好な色再現バランスを有するようになるべく、特に前記YE層7については、その形成材料として主色素がアゾ系のものを用いるのが好ましい。ここで、主色素とは、本明細書中においてはレジスト中に添加される色素の50wt%以上を占める色素を意味している。

【0012】

なお、YE層7の形成については、カラーレジストの塗布、露光、現像からなる公知のレジスト法、リソグラフィー法により、所望する位置に所定形状のパターンからなる層を形成するようにしている。

【0013】

このようにしてYE層7を形成したら、これの形成と同様の手法により、図1(b)に示すように緑色フィルタの形成位置、および青色フィルタの形成位置にそれぞれシアンフィルタ層(CY層)8を形成する。

このCY層8も、前記YE層7と同様に、ポジ型フォトリジストに染料を添加したレジスト材料からなるものとする。また、このようなポジ型フォトリジストに添加される染料についても、前記YE層7と同様に、該ポジ型フォトリジストに対して相溶性の良い色素からなるものが選択され使用される。

【0014】

ここで、このCY層8については、形成する緑色フィルタ、青色フィルタの分光特性が良好な色再現バランスを有するようにするべく、その形成材料として主色素が銅フタロシアニン系のものを用いるのが好ましい。

また、このCY層8の形成については、前記YE層7の場合と同様に、カラーレジストの塗布、露光、現像からなる公知のレジスト法、リソグラフィー法により、所望する位置に所定形状のパターンからなる層を形成するようにしている。

【0015】

次いで、YE層7、CY層8の形成と同様の手法により、図1(c)に示すように赤色フィルタの形成位置、および青色フィルタの形成位置にそれぞれマゼンタフィルタ層(MG層)9を形成する。

このMG層9も、前記YE層7、CY層8と同様に、ポジ型フォトリジストに染料を添加したレジスト材料からなるものとし、またこのようなポジ型フォトリジストに添加される染料についても、該ポジ型フォトリジストに対して相溶性の良い色素からなるものが選択され使用される。

【0016】

ここで、このMG層9については、形成する赤色フィルタ、青色フィルタの分

光特性が良好な色再現バランスを有するようにするべく、その形成材料として主色素がキサンテン系のものを用いるのが好ましい。

また、このMG層9の形成については、前記YE層7、CY層8の場合と同様に、カラーレジストの塗布、露光、現像からなる公知のレジスト法、リソグラフィ法により、所望する位置に所定形状のパターンからなる層を形成するようにしている。

【0017】

このようにしてYE層7、CY層8、MG層9を形成することにより、赤色フィルタの形成位置にはYE層7とMG層9とが積層され、緑色フィルタの形成位置にはYE層7とCY層8とが積層され、青色フィルタの形成位置にはCY層8とMZ層9とが積層される。そして、このような各フィルタ層の積層構造により、赤色、緑色、青色の各カラーフィルタが形成されるのである。すなわち、YE層7とMG層9との積層構造によって赤色フィルタ10が形成され、YE層7とCY層8との積層構造によって緑色フィルタ11が形成され、CY層8とMG層9との積層構造によって青色フィルタ12が形成されるのである。

このようにして各色フィルタを形成したら、必要に応じて保護膜やマイクロレンズを形成し、固体撮像素子を得る。

【0018】

このようにして形成された赤色フィルタ10、緑色フィルタ11、青色フィルタ12は、これらフィルタ10、11、12を構成する各フィルタ層7、8、9が、可視光の吸収が小さく、したがって加えられた色素の量が少ないポジ型フォトリソグリス材料で形成されているため、いずれのフィルタも色素添加によるレジストの感度低下率が小さくなっており、現実的な露光量でのパターンニングが可能である。また、得られた赤色フィルタ10、緑色フィルタ11、青色フィルタ12は、いずれも、微細なパターンであってもその精度が高いものとなっており、このためこのようなカラーフィルタを有した固体撮像素子では、従来に比べ欠陥が少なく良好な画質を得ることができるものとなる。

【0019】

なお、前記例においては、各フィルタ層の形成をYE層7、CY層8、MG層

9の順に行ったが、本発明ではこの形成順については特に限定されることなく、いずれの層から形成してもよい。

【0020】

(実施例)

赤色フィルタ、緑色フィルタ、青色フィルタからなるカラーフィルタを以下のようにして作製した。

各構成要素を形成したシリコン基板の層間膜上に、YEフィルタ層形成用レジストをスピコートし、続いてプリベークにより溶剤を除去し、次いでi線ステッパでパターン露光し、その後TMAH水溶液で現像し、レジストパターンを得た。

次いで、このシリコン基板にi線ステッパで全面露光してYEフィルタ層形成用レジスト中の感光剤をブリーチングし、続いてポストベークにより前記レジストパターンを硬化させた。

以上の工程により、赤色フィルタの形成位置、および緑色フィルタの形成位置にYEフィルタ層(YE層)を形成した。

【0021】

次に、CYフィルタ層形成用レジストをスピコートし、前記YEフィルタ層形成と同様な方法で緑色フィルタおよび青色フィルタとなる部分にCYフィルタ層(CY層)を形成した。

さらに、MGフィルタ層形成用レジストをスピコートし、前記YEフィルタ層、CYフィルタ層の形成と同様な方法で赤色フィルタおよび青色フィルタとなる部分にMGフィルタ層(MG層)を形成した。

【0022】

そして、このようなYE層、CY層、MG層の形成によって得られた、YE層とMG層との積層構造を赤色フィルタとし、YE層とCY層との積層構造を緑色フィルタとし、MG層とCY層との積層構造を青色フィルタとした。

【0023】

ここで、使用したYEフィルタ層形成用レジスト、CYフィルタ層形成用レジスト、MGフィルタ層形成用レジストは以下の通りである。

- ・ノボラック系ポジ型レジスト（商品名；HPR204ES-Z（23CP）
〔富士フィルムオーリン株式会社製〕） 100部
- ・熱硬化剤（ヘキサメトキシメチルメラミン） 1部
- ・色素溶解助剤（DMF） 20部
- ・色素 8部

ただし、YEフィルタ層形成用レジストに用いた色素は図2（a）に示す化学構造のものであり、CYフィルタ層形成用レジストに用いた色素は図2（b）に示す化学構造のものであり、MGフィルタ層形成用レジストに用いた色素は図2（c）に示す化学構造のものである。

【0024】

このようにして得られたカラーフィルタを備えた固体撮像素子の、分光感度を調べた。測定結果を図3に示す。

図3に示したように、本発明によって得られたカラーフィルタは、良好な分光感度特性を有することが確認された。

【0025】

【発明の効果】

以上説明したように本発明の固体撮像素子用カラーフィルタの製造方法は、RGBの各カラーフィルタを単層で形成する場合に比べ、可視光の吸収が小さく、したがってレジスト中に加えられる色素の量が少ない、イエローフィルタ層、シアンフィルタ層、マゼンタフィルタ層の積層構造によって各色フィルタを形成する方法であるから、各色レジストが色素添加による感度低下率が小さく、これによりポジ型レジストを用いた場合でも現実的な露光量でのパターンニングが可能となっている。

したがって、得られた赤色フィルタ、緑色フィルタ、青色フィルタは、いずれも、微細なパターンであってもその精度が高いものとなっており、このためこのようなカラーフィルタを有した固体撮像素子では、従来に比べ欠陥が少なく良好な画質を得ることができるようになる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

(a) ～ (c) は本発明の一実施形態例を工程順に説明するための要部側断面図である。

【図 2】

(a) ～ (c) は使用される色素の化学構造を示す図である。

【図 3】

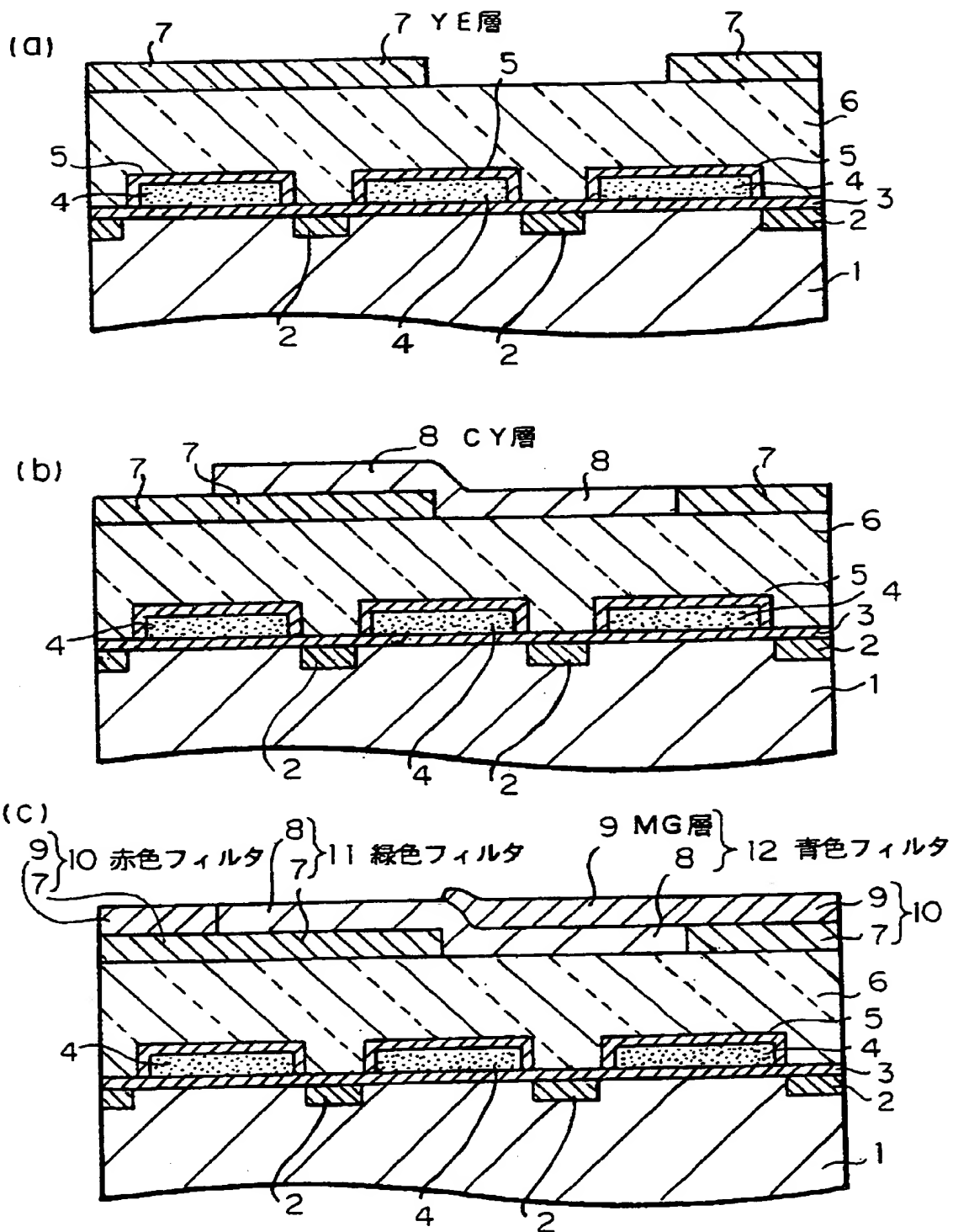
本発明によって得られたカラーフィルタを備えた固体撮像素子の、分光感度の測定結果を示す図である。

【符号の説明】

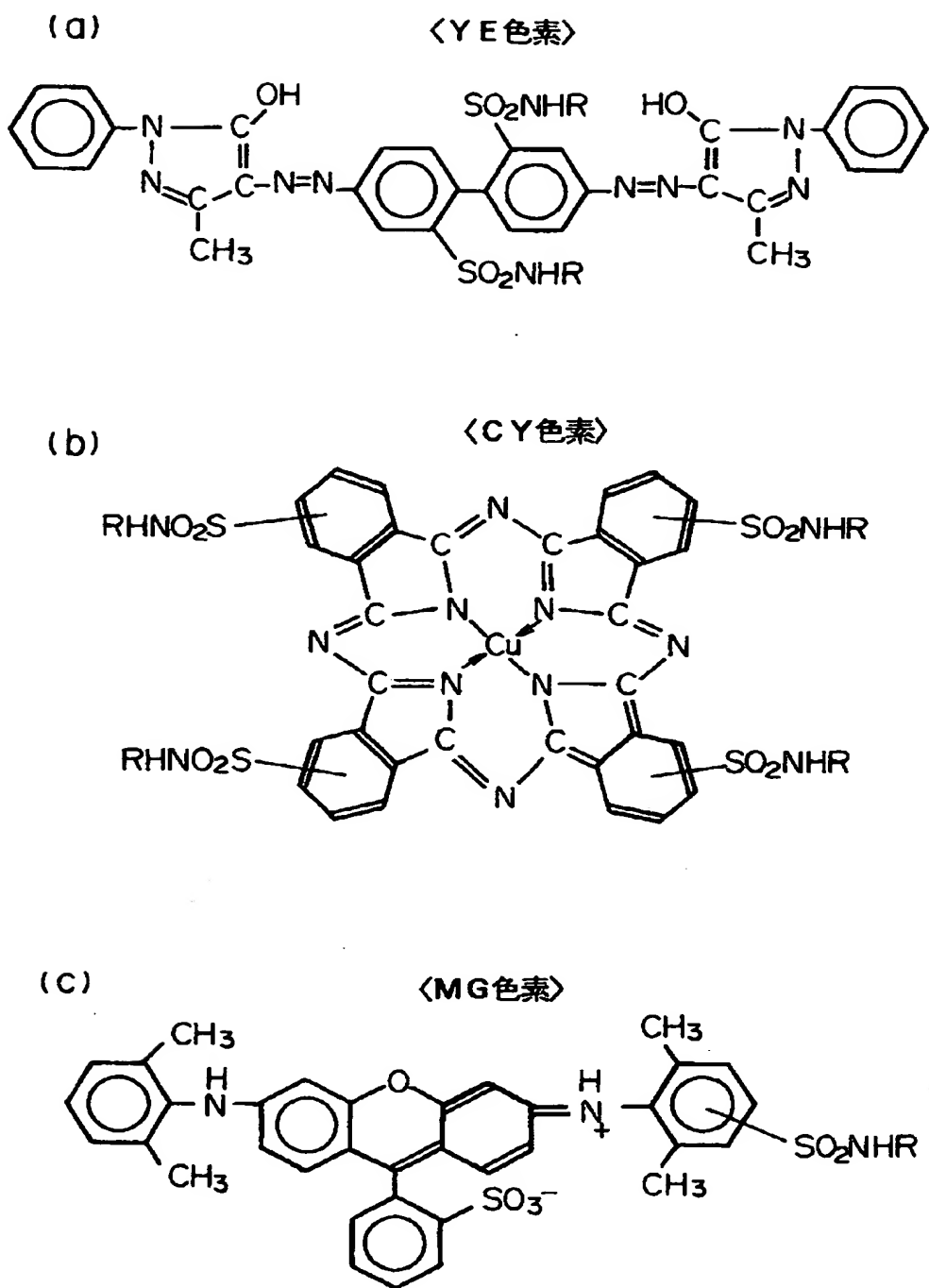
7…イエローフィルタ層、8…シアンフィルタ層、9…マゼンタフィルタ層、
10…赤色フィルタ、11…緑色フィルタ、12…青色フィルタ

【書類名】 図面

【図 1】



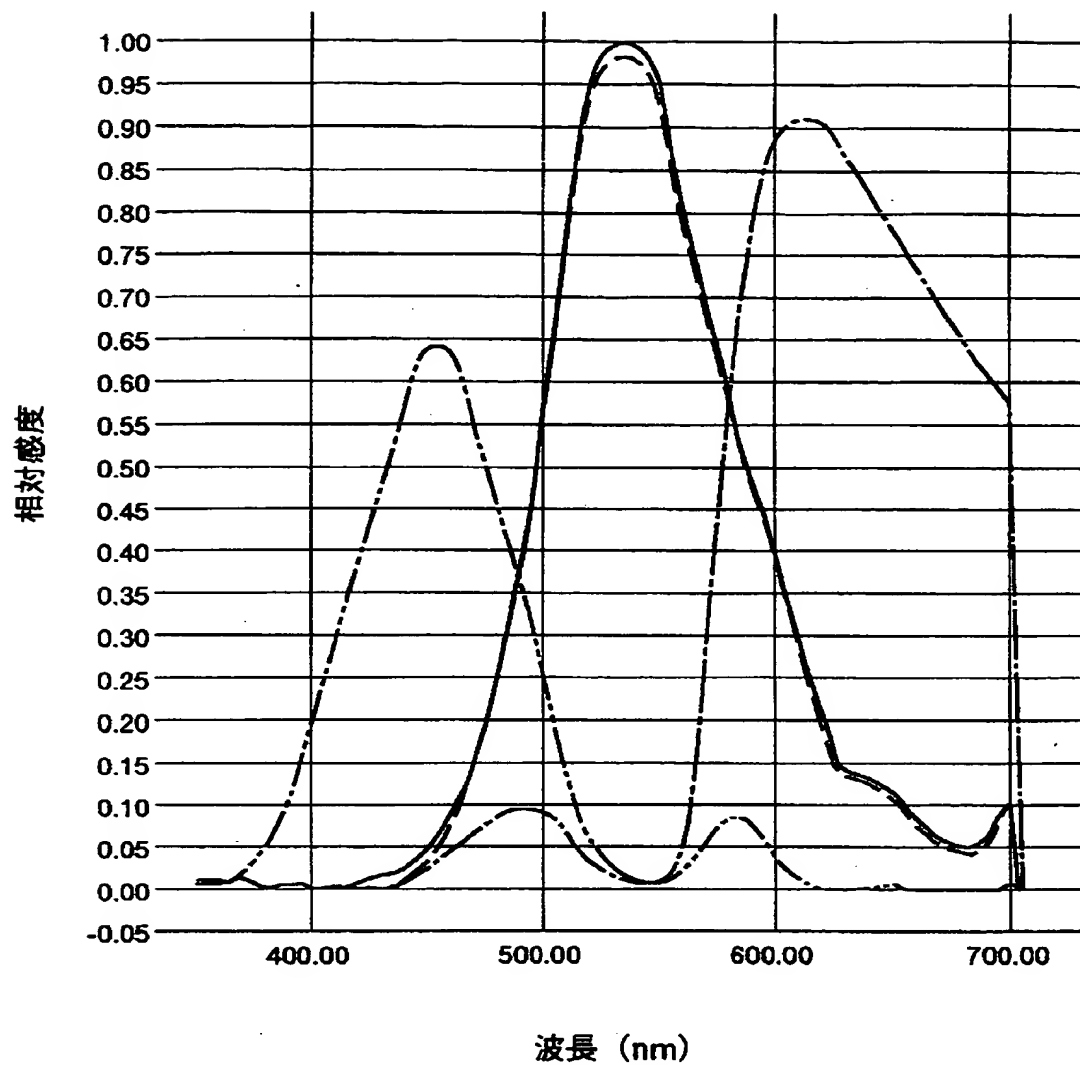
【図 2】



★図中、 $R = -CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_3$ を表す。

【図3】

Y



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 解像度の良好な固体撮像素子用のRGBからなるカラーフィルタの製造方法の提供が望まれている。

【解決手段】 赤、緑、青の3色からなる固体撮像素子用カラーフィルタの製造方法である。赤色フィルタおよび緑色フィルタの形成位置にイエローフィルタ層7を形成する工程と、緑色フィルタおよび青色フィルタの形成位置にシアンフィルタ層8を形成する工程と、赤色フィルタおよび青色フィルタの形成位置にマゼンタフィルタ層9を形成する工程とを備えている。イエローフィルタ層7とマゼンタフィルタ層9との積層構造によって赤色フィルタ10を形成し、イエローフィルタ層7とシアンフィルタ層8との積層構造によって緑色フィルタ11を形成し、シアンフィルタ層8とマゼンタフィルタ層9との積層構造によって青色フィルタ12を形成する。

【選択図】 図1

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】
【識別番号】 000002185
【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 35 号
【氏名又は名称】 ソニー株式会社
【代理人】 申請人
【識別番号】 100086298
【住所又は居所】 神奈川県厚木市旭町 4 丁目 11 番 26 号 ジェント
ビル 3 階 船橋特許事務所
【氏名又は名称】 船橋 國則

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002185]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都品川区北品川6丁目7番35号

氏 名 ソニー株式会社